

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-039384
 (43)Date of publication of application : 19.02.1993

(51)Int.CI. C08L 21/00
 C08J 5/04
 C08K 3/00
 C08K 7/02
 // (C08L 21/00
 C08L 27:18)
 C08L 21:00

(21)Application number : 03-309683 (71)Applicant : NICHIAS CORP
 (22)Date of filing : 29.10.1991 (72)Inventor : ASHIZAWA MASAAKI
 NISHIMOTO KAZUO
 ITO SHUJI
 NAGAI YASUTAKA
 NAKANO MITSUYUKI

(30)Priority
 Priority number : 03133634 Priority date : 09.05.1991 Priority country : JP

(54) RUBBER COMPOSITION AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To improve the extensibility, tear strength, tensile strength and modulus by using rubber, fibrous polytetrafluoroethylene, a vulcanizing agent, and an inorganic filler as constituents.

CONSTITUTION: A polytetrafluoroethylene powder and an inorganic filler are kneaded under a high shear force to give a fibrous polytetrafluoroethylene powder and to disperse the inorganic filler among the fibers. 100 pts.wt. rubber is mixed with the polytetrafluoroethylene in an amount of 1-20 pts.wt. and a vulcanizing agent.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.05.1993

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2545660

[Date of registration] 08.08.1996

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-39384

(43)公開日 平成5年(1993)2月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 08 L 21/00	L B J	8016-4 J		
C 08 J 5/04	C E Q	7188-4 F		
C 08 K 3/00	K C S	7167-4 J		
7/02	K D W	7167-4 J		
// (C 08 L 21/00				

審査請求 未請求 請求項の数3(全6頁) 最終頁に続く

(21)出願番号	特願平3-309683	(71)出願人	000110804 ニチアス株式会社 東京都港区芝大門1丁目1番26号
(22)出願日	平成3年(1991)10月29日	(72)発明者	芦澤正明 神奈川県横浜市南区永田みなみ台1番1-1319号
(31)優先権主張番号	特願平3-133634	(72)発明者	西本一夫 神奈川県横浜市戸塚区上柏尾町135番-1
(32)優先日	平3(1991)5月9日	(72)発明者	伊藤修二 埼玉県新座市東北2丁目22番2号
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 諸田 英二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ゴム組成物及びその製造法

(57)【要約】

【構成】 この発明は、ゴム、加硫系薬剤、無機充填材、ポリテトラフルオロエチレン(PTFE)からなる組成物の製造法であって、PTFEの粉末と無機充填材とをせん断力が加わるように混合して該PTFE粉末を纖維化するとともに纖維化PTFEの纖維間に該無機充填材を分散させ、次いで上記無機充填材を分散させた纖維化PTFEと、ゴムおよび加硫系薬剤とを、混練することを特徴とするゴム組成物の製造法であり、またかかる製造法により得られる組成物である。

【効果】 この発明によれば、纖維化PTFEの均質なネットワークが形成されるので、明色配合の特性の向上、成形体の離型性の向上や、Oリングの適用薬品種類の拡大、成形体の機械的特性の向上等の利点がある。

【特許請求の範囲】

【請求項1】ゴム、加硫系薬剤、無機充填材およびポリテトラフルオロエチレンからなる組成物であって、ゴム100重量部に対して1~20重量部のポリテトラフルオロエチレンを含み、該ポリテトラフルオロエチレンが高度に纖維化した状態で補強充填され、かつ該無機充填材が纖維化ポリテトラフルオロエチレン内に均一に分散して充填されていることを特徴とするゴム組成物。

【請求項2】ゴム、加硫系薬剤、無機充填材およびポリテトラフルオロエチレンからなる組成物の製造法であって、ポリテトラフルオロエチレンの粉末と無機充填材とをせん断力が加わるように混合して該ポリテトラフルオロエチレン粉末を纖維化するとともに纖維化ポリテトラフルオロエチレンの纖維間に該無機充填材を分散させ、次いで上記無機充填材を分散させた纖維化ポリテトラフルオロエチレンと、ゴムおよび加硫系薬剤とを、混練することを特徴とするゴム組成物の製造法。

【請求項3】ゴム、加硫系薬剤、無機充填材およびポリテトラフルオロエチレンからなる組成物の製造法であって、ポリテトラフルオロエチレンの粉末をせん断力が加わるように予備纖維化させ、次いで上記予備纖維化したポリテトラフルオロエチレンとゴム、無機充填材および加硫系薬剤とを混練するとともに、予備纖維化ポリテトラフルオロエチレンをさらに纖維化することを特徴とするゴム組成物の製造法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】この発明は、Oリングや、ゴムシート、ラバーブーツ、防振ゴム、その他ゴム成形体を利用するゴム組成物およびその製造法に関する。

【0002】

【従来の技術】従来のゴム組成物における補強は、各種の短纖維、カーボンブラック、ケイ酸系充填材などでなされたものである。短纖維で補強したものは、混練時にその分散が悪く、その成形体においては、配向が強く、モジュラスが大きくなり、破断時の伸びが著しく低下する。カーボンブラックで補強したものは、硬度の上昇が著しく、加工性も悪く、さらに明るい色の配合には使用できないという問題点がある。ケイ酸系充填材は明色配合に使用できるが、おもに增量材としての使用が多く、その補強性はそれほど大きくはない。そして上記公知のゴム補強材のいずれもが、引張強度を向上させることはできても引裂強度の向上に対しては有効な手段とならないという欠点があった。

【0003】また、ゴム組成物の配合に、粉末状のポリテトラフルオロエチレンを添加して混練することは知られていたかもしれない。しかしながら、混練に際して粉末状のポリテトラフルオロエチレンを配合しても補強効果は均質でない。すなわち、市販のポリテトラフルオロエチレンパウダーは一次粒子が凝集して顆粒状の二次粒

子になっており、これを混練すると一次粒子が凝集したままに二次粒子が帶状に延び、その帶状態のまま纖維化し、それ以上いくら混練しても細かく均一な分散ができない。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】この発明の目的は、ゴム製品につき、高い伸び率を維持したまま高引裂強度、高引張強度、高モジュラスのものを得るゴム組成物およびその製造法を提供することにある。またこの発明の別の目的は、カーボンブラックを用いて補強したものと同等の強度を有するうえに明色配合となし得るゴム組成物およびその製造法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上述の課題の解決について鋭意研究を進めた結果、ポリテトラフルオロエチレン(以下、PTFEとも略称する)のように、纖維化(フィブリル化)し得る高分子のパウダーを、予め無機充填材とともにせん断力をかけて高速に予備混合することにより、無機充填材のミセル分裂作用によってPTFEパウダーを纖維化させるとともに無機充填材を纖維化ポリテトラフルオロエチレンの纖維間に分散させ、次に、この混合物とゴム成分とをバンパリーミキサ、インターナルミキサ等のせん断力の得られる混合機でさらに纖維化を進めて混練するというゴム組成物の製造法により、この発明の目的を達成できることを見いたした。

【0006】

すなわち、本発明のゴム組成物は、ゴム、加硫系薬剤、無機充填材およびポリテトラフルオロエチレンからなる組成物であって、ゴム100重量部に対して1~20重量部のポリテトラフルオロエチレンを含み、該ポリテトラフルオロエチレンが高度に纖維化した状態で補強充填され、かつ該無機充填材が纖維化ポリテトラフルオロエチレン内に均一に分散して充填されていることを特徴とする。

【0007】

また本発明のゴム組成物の製造法は、ゴム、加硫系薬剤、無機充填材およびポリテトラフルオロエチレンからなる組成物の製造法であって、ポリテトラフルオロエチレンの粉末と無機充填材とをせん断力が加わるように混合して該ポリテトラフルオロエチレン粉末を纖維化するとともに纖維化ポリテトラフルオロエチレンの纖維間に該無機充填材を分散させ、次いで上記無機充填材を分散させた纖維化ポリテトラフルオロエチレンと、ゴムおよび加硫系薬剤とを、混練することを特徴とする。

【0008】

さらに別の製造法は、ゴム、加硫系薬剤、無機充填材およびポリテトラフルオロエチレンからなる組成物の製造法であって、ポリテトラフルオロエチレンの粉末をせん断力が加わるように予備纖維化させ、次いで上記予備纖維化したポリテトラフルオロエチレンとゴム、無機充填材および加硫系薬剤とを混練するととも

に、予備纖維化ポリテトラフルオロエチレンをさらに纖維化することを特徴とする。

【0009】次に図面を参照し、この発明の製造工程を追って説明する。図1の(a)は、一次粒子1が凝集して顆粒状の二次粒子2となっている原料P T F E ファインパウダーの状態を示す。図1の(b)は、P T F E がそれより十分に硬度の高い無機充填材粒子3とともに、周速 50m/秒程度の回転刃付きミキサーにより予め攪拌混合した状態を示す。攪拌によりP T F E 粒子には強力なせん断力がかかり、凝集した二次粒子2は一次粒子1に分散し、さらに硬い無機充填材粒子3のミセル分離作用によって一次粒子は纖維状P T F E 1aに引き延ばされるとともに混練の際に纖維化の端緒となる部分を多量に含み、また無機充填材粒子3は纖維状P T F E 1aに均一に包み込まれて分離する事がない。

【0010】図1の(c)は、無機充填材-P T F E 混合物を、ゴム、加硫系薬剤、その他の配合物と、強力にせん断力がかかるバンパリーミキサー等のミキサーを用いて混練し、組成物となつた状態を示す。その混練により、予備混合でかなり纖維化されたP T F E がさらに一段と纖維化し、最終的に 0.1から 0.5μm の細い纖維状のネットワークを形成して混練される。このようにネットワークを形成したP T F E 繊維は、強力な混練を受けても包み込まれた無機充填材の存在により一方向に配向することが少なく、どの方向に対しても強力な補強作用が生ずる。本発明組成物におけるこの状態は、無機充填材との予備混合無してゴム中に混練した従来組成物の状態、すなわち、P T F E 一次粒子が凝集したままゴム中に偏在して混練され、纖維化されても帶状の纖維状となりそれ以上混練を続けても細かく分散されず、ネットワークを形成できない状態とは全く相違したものである。また、この発明の予備混合においてP T F E にはミセル分裂の端緒が形成されているから、その混練における纖維化は、ミセル分裂の端緒が形成されていない粒子状P T F E を混練した場合の纖維化よりはるかに容易に進行する。混練の際の纖維化を進めるためには、N B R のようなムーニー粘度の高いものを使用するのが望ましい。

【0011】図1の(c)は、この発明の組成物を成形した成形体の状態である。纖維化が進行したP T F E は成形体中に均質に絡み合い、部分的に結合した三次元的な網目状のネットワークが成形されている。そのため、引張強度、引裂強度のいずれもが向上し、また従来のゴム補強用短纖維に見られる配向方向による強度の差や、溶剤浸漬時における体積変化率の差がなくなる。また、主たる補強が伸びる性質のあるP T F E ネットワー

クによってなされるから、従来の組成物によるものより伸びの低下が少なく高い伸び率を維持できる。

【0012】また、P T F E の配合量は、ゴム 100重量部に対して 1~20重量部で十分であり、20重量部を超えて配合してもネットワークの密度は上がらず、ただ纖維径が大きくなる傾向があつて、配合量に比例した強度の向上はみられない。より好ましい配合量はゴム 100重量部に対して 4~8 重量部である。

【0013】予備混合に使用される無機充填材として 10 は、カーボンブラック、ケイ酸系充填材など、従来ゴム組成物に使用された無機充填材のいずれもが有効である。特に、従来高度の補強が困難であった白色ゴムにおいても、カーボンブラックで補強した黒色ゴムとほぼ同等の機械的強度が得られることは、この発明の大きな利点である。

【0014】

【作用】要するにこの発明の本質的作用は、無機充填材-P T F E の予備混合により、混練時に分散したP T F E の纖維化が容易に進み、均質な纖維化P T F E の三次元ネットワークが確実に形成されることにある。

【0015】

【実施例】次にこの発明を実施例により具体的に説明する。

【0016】実施例1

まず、P T F E (旭フロロポリマーCD-1) 4部とカーボンブラックMT60部とを粉碎機に投入し周速 50m/秒の回転刃付きミキサーで 3分間混合を行つて、P T F E が十分纖維化するまで混合を行つた。この混合物に、ニトリルゴムN B R 1042 100部、ステアリン酸 1部、ZnO 5部、硫黄 0.5部、加硫促進剤TT 2部、およびC Z 1部をバンパリーミキサーにより毎分60回転(フロントローラーの回転数)で30分間混練を行つた。P T F E が十分纖維化したところで取り出し、160°C、10分間、金型内で加硫成形を行い、その物性を測定した。

【0017】比較例1

実施例1の配合において、P T F E 4部を添加せず、ニトリルゴムN B R 1042 100部、カーボンブラックMT60部、ステアリン酸 1部、ZnO 5部、硫黄0.5部、40 加硫促進剤TT 2部、およびC Z 1部を、バンパリーミキサーにより毎分60回転(フロントローラーの回転数)で30分間混練を行つた。その物性を実施例1のそれと比較した結果は、表1のとおりであった。

【0018】

【表1】

特性	実施例 1	比較例 1
引裂強度 (kg/cm)	50	25
引張強度 (kg/cm ²)	175	112
伸び (%)	250	250
M ₁₀₀ (kg/cm ²)	90	35
離型性	極めて良好	良好

【0019】表1の結果からわかるとおり、纖維化したPTFEをニトリルゴムに混練することにより、伸びを保持したまま容易に引裂強度、引張強度を向上させることができる。

【0020】実施例2

まず、PTFE（旭フロロポリマーCD-1）4部と含水ケイ酸（ニップシール）3部とを、周速50m/秒の回転刃付き粉碎ミキサーに投入して3分間、PTFEが十分纖維化するまで混合を行った。この混合物に、シリコーンゴム（トーレ・ダウコーニングSH75UN）100部、および加硫剤（トーレ・ダウコーニングRC-4）1.2部を、バンパリーミキサーにより毎分60回転で30分間混練を行った。PTFEがさらに十分纖維化したとこ*

ろで取り出し、160°C、10分間、金型内で加硫成形を行い、その物性を測定した。

【0021】比較例2

実施例1の配合において、PTFE 4部を添加せず、シリコーンゴム（トーレ・ダウコーニングSH75UN）100部、加硫剤（トーレ・ダウコーニングRC-4）1.2部、および含水ケイ酸（ニップシール）3部を、バンパリーミキサーにより毎分60回転で30分間混練を行った。その物性を実施例2のそれと比較した結果は、表2のとおりであった。

【0022】

【表2】

(単位)

特性	実施例 2	比較例 2
引裂強度 (kg/cm)	45	25
引張強度 (kg/cm ²)	90	85
伸び (%)	370	370

【0023】このようにシリコーンゴムなどのカーボンブラックを含まない明色配合においても引裂強度の向上などの物性の向上が認められる。

【0024】実施例3

実施例1の配合において、PTFEのファインパウダーの代わりにモールディングパウダーと呼ばれる一次粒子

径の大きいPTFEを用い、実施例1と同様にゴムシートを得て、物性を測定した。その物性を実施例1のそれと比較して表3に示す。

【0025】

【表3】

特性 例	実施例 1	実施例 3
	ファインパウダー	モールディング パウダー
引裂強度 (kg/cm)	50	40
引張強度 (kg/cm ²)	175	160
伸び (%)	250	230
M ₁₀₀ (kg/cm ²)	90	90

【0026】このようにファインパウダーを使用することにより、特に良好の物性を得ることができる。

【0027】実施例4

まず、PTFE（ファインパウダー）50 gを工業用ミキサーに投入し、14700rpmで30秒間予備纖維化を行った。この予備纖維化PTFE7部とMTカーボン60部、ステアリン酸1部、酸化亜鉛5部を均一に混合してさらに纖維化を進め、この混合物にニトリルゴムNBR1042 100部を加圧ニーダーにより毎分60回転で15分間混練りを行った。さらに硫黄0.5部、加硫促進剤TT2部、お*

* よびCZ1部を加圧ニーダーにより毎分30回転で5分間混練りを行った。PTFEが十分纖維化したところで取り出し、160°C、7分間金型内で加硫成形を行い、その物性を測定した。

【0028】比較例3

実施例4において、PTFE7部を添加せず、実施例4と同様にして加硫成形品を得、その物性を測定し、実施例4と比較した結果は表4のとおりであった。

【0029】

【表4】

(単位)

	実施例 4	比較例 3
引裂強度 (kg/cm)	51	32
引張強度 (kg/cm ²)	165	131
伸び (%)	330	390
M ₁₀₀ (kg/cm ²)	93	25

【0030】

【発明の効果】この発明は、無機充填材-PTFEの予備混合をしたものでゴムに纖維化PTFEが均一に分散されるので、ゴム成形体について、高強度、耐熱性、耐薬品性、非粘着性、表面摩擦係数の低下など、PTFEのもつ特性を容易かつ最高度に付与することができる。このことは明色配合の特性の向上はもとより、例えば、金型成形時における離型性の向上や、Oリングに適用した場合の使用可能な薬品種類の拡大、ゴム成形体の機械的特性の向上等、はかりしれない利点を生ずるものである。

【図面の簡単な説明】

【図1】図1はこの発明によるネットワークの形成を製造工程順に説明する図であって、図1の(a)はPTFEパウダーの凝集状態図、図1の(b)は無機充填材-PTFE予備混合物の状態図、図1の(c)はこの発明の組成物の状態図である。

【符号の説明】

1 PTFE一次粒子

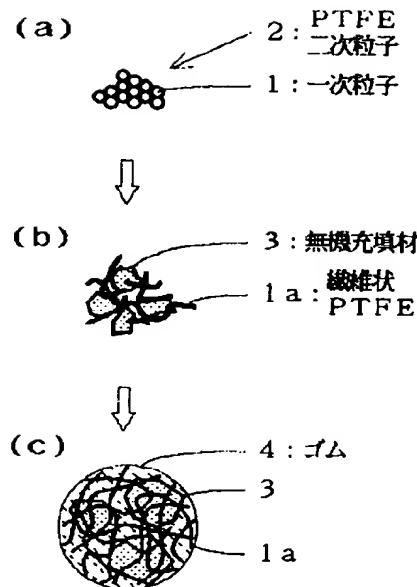
1a 繊維化PTFE

2 PTFE二次粒子

40 3 無機充填材

4 ゴム

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl.
C 08 L 27:18)
21:00

識別記号
8016-4J

F I

技術表示箇所

(72)発明者 永井靖隆
神奈川県川崎市多摩区宿河原3丁目23番34
号

(72)発明者 中野光行
神奈川県横浜市戸塚区平戸3丁目6番10号